

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

20004 2/22/03 10:42:22 FROM: NOVAM & PARTNERS

TO: 0081669496301 NO. 0401 P. 05/07

(1)

12/14 - (C) WPI / DERWENT

TI - Xylene isomerisation catalyst - contg. platinum and rhenium on oxide support

IC - C07C5/24; C10G13/04

PN - DE2057839 A 19710616 DW197125 000pp

Continue: Y / N

? y

- FR2072297 A 00000000 DW197201 000pp

- CA925107 A 00000000 DW197319 000pp

- GB1332349 A 00000000 DW197340 000pp

- JP51036253B B 19761007 DW197645 000pp

AB - DE2057839 Isomerisation of 8-10 C (m)ethylbenzenes, pref. xylenes, in presence of H₂ at 343 - 510 degrees C, pref. 371 - 482 degrees C at 3.5 - 35 (7 - 25) atm. excess pressure, is catalysed by catalyst contg. Pt gp. metal, pref. Pt, and Re (pref. 0.2 - 1% each) deposited on porous solid oxide with surface ≥ 100 sq. m./g. and t-butylbenzene dealkylation activity (BEA) at 455 degrees C without water addition ≥ 20 cc (NTP) per g/min. Pref. carrier has < 15 BEA and consists of Al₂O₃, and catalyst is physical mixture of this support carrying Pt and Re with a porous, solid metal oxide having BEA ≥ 500 (more pref. amorphous SiO₂ - Al₂O₃ or crystalline aluminosilicate with SiO₂/Al₂O₃ mole ratio 2-6 : 1, 10 - 15 angstroms dia. pore size, and $< 1\%$ Na content).

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 5/24
C 10 g, 13/04

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 o, 1/01
23 b, 1/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 057 839

Aktenzeichen: P 20 57 839.6

Anmeldetag: 24. November 1970

Offenlegungstag: 16. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. November 1969

33

Land: Kanada

31

Aktenzeichen: 68195

54

Bezeichnung: Verfahren zur Isomerisierung von Benzolkohlenwasserstoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Engelhard Minerals & Chemicals Corp., Newark, N. Y.
(V. St. A.)

Vertreter: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D. F., Dr.;
Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Cornely, Kurt W., Westfield; Hindin, Saul G., Mendham;
Keith, Carl D., Summit; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

--

DT 2057839

2057839

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER F. MORF
DR. HANS-A. BRAUNS
Patentanwälte

München, 24. November 1970

Postanschrift / Postal Address
8 München 86, Postfach 860109

Pfingstenauerstraße 28

Telefon 483225 und 486415

Telegramme: Chemindus München

BS-1053

ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION
113 Astor Street, Newark, N.J., V.St.A.

Verfahren zur Isomerisierung
von Benzolkohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von alkylierten Benzolkohlenwasserstoffen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, deren Alkylsubstituenten von Methyl- oder Äthylgruppen oder deren Kombinationen gebildet werden. Die Isomerisierung erfolgt gemäss der Erfindung in Gegenwart von Wasserstoff und durch Zusammenbringen des Beschickungskohlenwasserstoffs mit einem Katalysator, der ein Metall der Platingruppe, Rhenium und ein poröses, festes Oxid wesentlicher Azidität enthält. Das Verhalten des Katalysators bei diesem Reaktionssystem ist nicht nur dadurch besonders vorteilhaft, dass der Katalysator eine hohe Isomerisierungsaktivität über einen beträchtlichen Arbeitszeitraum hinweg zeigt, sondern der Katalysator erlaubt darüberhinaus die Anwendung relativ geringerer Drücke und Temperaturen bei der Umsetzung, während eine gegebene Annäherung an ein Produkt erhalten wird, das Beschickungsgut-Isomere in Gleichgewichtsmischung enthält. Solche weniger scharfen Reaktionsbedingungen ergeben ein relativ geringeres

BS-1053

2

Anfallen von Nebenprodukten, die eine geringere Kohlenstoffzahl als die Beschickungskohlenwasserstoffe haben, während die Annäherung an das Gleichgewicht stark ist, z. B. ein Grad von mindestens etwa 95 % erreicht wird.

Die Isomerisierung von alkylierten Benzolen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, die zwei oder mehr Alkylsubstituenten in Form von Methyl- oder Äthylresten aufweisen, ist von wesentlichem Interesse. Spezielle Beispiele für diese Beschickungsmaterialien sind die Xylole, insbesondere Kohlenwasserstoffmischungen, die m-xylol-reich sind und p-Xylol in einer unter dem Gleichgewicht liegenden Menge und oft eine kleinere Menge an Äthylbenzol enthalten. Die m-xylol-reichen Beschickungen werden während der Isomerisierung in Reaktionsprodukte übergeführt, die grössere Mengen an p-Xylol enthalten, wobei man das letztgenannte Isomere von dem Reaktionsprodukt, wie durch Kristallisieren oder Extrahieren, abtrennen und nach Oxidation bei der Herstellung von Polymeren einsetzen kann. Auch eine Herabsetzung des Äthylbenzolgehaltes des Produktes in Bezug auf die Beschickung ist erhältlich. Zu anderen Beschickungsmaterialien für die Zwecke der Erfindung gehören Pseudocumol, Tetramethylbenzol (Prenitene) usw., und gewöhnlich sind die verschiedenen alkylierten Benzole in Formen verfügbar, die Schwefel in einer Menge von unter etwa 10, oft unter etwa 1 ppm (auf das Gewicht bezogen) enthalten. Ein Beispiel für diese Art von Isomerisierung beschreibt die USA-Patentschrift 2 976 332, nach der ein Katalysator eingesetzt wird, der eine in physikalischer Mischung mit einer Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Crackkomponente vorliegende Platin-auf-Aluminiumoxid-Komponente aufweist. Während des Verfahrens werden die Beschickungskohlenwasserstoffe, deren Isomere, bezogen auf ihr Verhältnis, das im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Isomerisierungstemperatur vorliegen würde, in nicht dem Gleichgewicht entsprechender Menge vorliegen, in eine Mischung von Isomeren mit dem Gleichgewicht stärker angenäherten Mengen umgewandelt. Wenn gewünscht, kann man von dem Produkt ein

BS-1053

3

jeweils gewünschtes Isomeres oder eine Isomermischung abtrennen und die verbleibenden Stoffe im Kreislauf zur Isomerisierung zusammen mit frischem Alkyl.-Benzol-Beschickungsgut zu der Reaktionszone zurückführen.

Die vorliegende Erfindung ist, wie eingangs erwähnt, auf die vorstehenden Alkyl.-Benzol-Isomerisierungssysteme gerichtet, wobei eine wesentliche Verbesserung durch den Einsatz eines Katalysators erhalten wird, der Metall der Platingruppe, Rhenium und ein poröses, festes, eine wesentliche Azidität ergebendes Oxid enthält. Der Katalysator ist vorzugsweise ein physikalisches Gemenge von Teilchen, bei denen sich das Metall der Platingruppe und das Rhenium auf einer porösen, festen Oxidgrundlage, die, wenn überhaupt, so eine relativ geringe Azidität aufweist, z. B. Aluminiumoxid, befinden, mit Teilchen von porösem, festem Oxid, das eine wesentliche Azidität, aber geringe Hydrierungs-Dehydrierungs-Aktivität ergibt, z. B. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, kristalline Aluminosilicate relativ grober Porengrösse oder deren Mischungen, aber auch andere Katalysatorformen sind verwendbar. So kann das Platingruppe-Metall oder der Rhenium-Promotor auf dem relativ nichtsauren Oxidträger angeordnet sein, während die jeweils andere dieser beiden Komponenten von der Oxidgrundlage höherer Azidität getragen wird. Man kann auch alle Katalysator-Träger- oder -Grundlage-Komponenten zu einem Verbundmaterial mischen, auf das dann das Platingruppe-Metall und Rhenium aufgebracht werden. Bei einer anderen alternativen Katalysatorform kann man sowohl das Platingruppe-Metall als auch Rheniumpromotoren auf der Oxidgrundlage-Komponente von wesentlicher Azidität anordnen und dann das Verbundmaterial physikalisch mit einem festen, porösen Oxid niedriger Azidität mischen, um einen Gesamtkatalysator der gewünschten Azidität zu erhalten. Bei der letztgenannten Katalysatorart kann der saure Träger eine Mischung von Siliciumdioxid-Aluminiumoxiden sein, wobei sich Platingruppe-Metall und Rhenium auf beiden oder verschiedenen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-

BS-1053

4

Teilchen-Typen befinden können. Z. B. kann es von Vorteil sein, wenn sich das Platingruppe-Metall auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einem Aluminiumoxid-Gehalt von etwa 10 bis 20 Gew.%, das Rhenium dagegen auf einem solchen mit einem Aluminiumoxid-Gehalt von etwa 25 bis 40 Gew.% befindet.

Der bei dem Verfahren gemäss der Erfindung eingesetzte Katalysator enthält, auf Gesamt- oder Durchschnittsbasis betrachtet, Platingruppe-Metall und Rhenium in untergeordneten Mengen. So bilden diese Typen von Promotoren oft jeweils etwa 0,1 bis 2,5 % vom Gewicht des Gesamtkatalysators, wobei ein Bereich von jeweils etwa 0,2 bis 1 Gew.% bevorzugt wird. In dem Katalysator können verschiedene Platingruppe-Metalle eingesetzt werden, z. B. Platin, Palladium, Rhodium usw.; Platin wird bevorzugt.

Der Hauptanteil des bei dem Isomerisierungsverfahren gemäss der Erfindung eingesetzten Katalysators wird von dem festen, porösen Oxid gebildet. Die Oxidgesamtmenge kann etwa 95 bis 99,8 Gew.% betragen, aber auch einen geringeren Anteil des Katalysators bilden; gewöhnlich beträgt sie auf Grund des Vorliegens von anderen Materialien, die nicht zu den Platingruppe-Metall- und Rhenium-Promotor-Komponenten gehören, mindestens etwa 90 Gew.%. Die Platingruppe-Metall- und Rhenium-Promotoren können während des Einsatzes des Katalysators bei der Reaktion im elementaren Zustand vorliegen und haben hierbei vorzugsweise diesen Zustand, sich aber auch in gebundener Form, wie in Form ihrer Oxide oder Sulfide, befinden. Vorzugsweise sind das Platingruppe-Metall und Rhenium in den Katalysatoren mit der Röntgenbeugungsanalyse nicht feststellbar, was bedeutet, dass beim Vorliegen der Metalle im elementaren Zustand ihre Kristallitgrössen, röntgentechnisch bestimmt, unter etwa 50 Å liegen.

Nach einer Methode zum Vorlegen des Platingruppe-Metalls in dem Katalysator bringt man den Träger, in wasserhaltiger oder calcinierter Form, mit einer wässrigen Lösung einer halogen-

BS-1053

5

haltigen Verbindung, z. B. Platinchloridchlorwasserstoff, zusammen. Dem Katalysator wird auf diese Weise Halogen, z. B. in Mengen von etwa 0,2 bis 2 Gew.%, vorzugsweise von etwa 0,3 bis 1 Gew.%, einverleibt. Die Halogen-, z. B. Chlorkomponente kann in solchen Mengen in dem Katalysator auch aus einer anderen Quelle als der das Platingruppe-Metall liefernden Verbindung erhalten werden. Auch das Rhenium kann dem wasserhaltigen oder calcinierten Träger durch Zusammenbringen mit einer wässrigen Lösung einer Rheniumverbindung, z. B. Perrheniumsäure oder Ammoniumperrhenat, zugeführt werden. Wenn Promotormetall einem calcinierten Träger zugeführt wird, so unterwirft man das anfallende Verbundmaterial im allgemeinen einer erneuten Calcinierung. Die Calcinierung der Katalysatoren für die Zwecke der Erfindung lässt sich bequem bei Temperaturen in der Grössenordnung von etwa 370 bis 650° C (etwa 700 bis 1200° F) oder mehr, z. B. in einem sauerstoffhaltigen Gas, durchführen, und dieser Vorgang lässt sich so lenken, dass man einen Fertiggatalysator der gewünschten Oberfläche erhält.

Der bei der Isomerisierung gemäss der Erfindung eingesetzte Katalysator besitzt eine Allgemein-, Fest-Porös-Oxid- oder Grundlage-Komponente, die, wie oben erwähnt, eine wesentliche Azidität zeigt, d. h. entsprechend mindestens etwa einer tert.-Butylbenzol-Entalkylierungsaktivität (nachfolgend auch kurz: BEA) von mindestens etwa 20 cm³ (STP; Normaltemperatur- und -druckbedingungen) je g in der Minute bei 455° C, bestimmt, ohne Wasserzusatz, nach der Methode von Marvin F. L. Johnson und John S. Malik, "Dealkylation of t-Butylbenzene by Cracking Catalysts", Journal of Physical Chemistry, Vol. 65, S. 1146 bis 1150 (1961), wobei diese Aktivität vorzugsweise etwa 400 bis 1200 beträgt. Soweit nachfolgend auf die BEA Bezug genommen wird, beziehen sich die Angaben auf die Bestimmung nach dieser, von Johnson und Malik veröffentlichten Prüfung.

Die diese Grundlage-Komponente bildenden Oxide werden ihren Charakteristiken nach entsprechend der Erzielung der gewünschten Azidität, im allgemeinen bei geringer Hydrierungs-Dehy-

drierungsaktivität, gewählt. Die Porösoxid-Komponente wird gewöhnlich von einer Mischung von Metalloxiden gebildet, deren Metalle oft den Gruppen II bis IV des Periodensystems angehören. Beispiele für solche Metalloxide sind Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Tone und künstliche und natürliche, amorphe oder kristalline Aluminosilicate und deren Mischungen. In besonders bevorzugter Weise enthält die Katalysatorgrundlage sowohl Siliciumdioxid als auch Aluminiumoxid in der einen oder anderen Form, insbesondere in der Oxidkomponente relativ hoher Azidität. Der Katalysator kann auch kleinere Mengen an Nichtmetall-Komponenten enthalten, insbesondere solche, welche die Aziditäts-Aktivität steigern, wie Boroxid und die Halogene, z. B. Fluor und Chlor.

In besonders vorteilhafter Weise enthält der Katalysator gemäss der Erfindung eine Mischung von Metalloxiden mehr oder weniger voneinander verschiedener Arten, d. h. eine eine relativ geringe Azidität aufweisende Oxid-Komponente, die eine BEA von bis zu etwa 15, vorzugsweise bis zu etwa 10 ergibt, neben einer eine relativ hohe Azidität aufweisenden Oxid-Komponente mit einer BEA von mindestens etwa 30, vorzugsweise von mindestens etwa 500. Diese gesonderten Oxid-Komponenten liegen in dem Katalysator in solchen Mengen, oft von jeweils etwa 10 bis 90 Gew.%, vor, dass eine Porösoxid-Gesamt Mischung der gewünschten Azidität erhalten wird. Die eine relativ hohe Azidität aufweisende Komponente kann etwa 0,5 bis 95 Gew.% des Katalysators bilden, wobei ein Bereich von etwa 10 bis 70 Gew.% bevorzugt wird. Die gesamte Katalysatorgrundlage kann z. B. etwa 30 bis 95 Gew.% amorphes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, wobei ein Bereich von etwa 40 bis 70 Gew.% bevorzugt wird, enthalten, während der Rest der Grundlage im wesentlichen von der relativ nichtsauren oder niedrigaktiven Komponente, z. B. Aluminiumoxid, gebildet wird. Als anderes Beispiel können die gesamten porösen Oxide des Katalysators von 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise etwa 10 bis 30 Gew.%, eines sauren Katalysator-materials, das eine Mischung von kristallinem Aluminosilicat und amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bei einem Gehalt

BS-1053

4

an dem ersteren von etwa 5 bis 25 Gew.% enthält, gebildet werden, während der verbleibende Teil der Gesamtgrundlageoxide im wesentlichen von einem niedrigeraktiven Material, wie Aluminiumoxid, gebildet wird. Als weitere Alternative kann die Katalysatorgrundlage etwa 0,5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 10 bis 25 Gew.%, an kristallinem Aluminosilicat enthalten, Rest der porösen Oxide im wesentlichen Aluminiumoxid.

Die verschiedenen in den Katalysator gemäss der Erfindung einzubauenden Porösoxid-Materialien stehen in vielen Formen zur Verfügung. Diese Oxide haben im allgemeinen eine verhältnismässig grosse Oberfläche und ergeben eine BET-Oberfläche, bestimmt durch Stickstoffadsorption (JACS, Vol. 60, S. 309 ff., 1938), von mindestens etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von etwa 200 bis 600 oder sogar etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$ und darüber. Als Katalysator-komponente relativ geringer Azidität wird das Aluminiumoxid besonders bevorzugt, wobei dieses in Form einer der als γ -Aluminiumoxid-Familie bekannten, aktivierten Formen, wie α -, γ - und η -Aluminiumoxid, oder von Mischungen derselben vorliegen kann.

Eine Aluminiumoxid-Komponente, die in dem Katalysator für die Zwecke der Erfindung Verwendung finden kann, wird oft eine Oberfläche von mindestens etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$ haben und in bevorzugter Weise zum Hauptanteil von γ -Aluminiumoxidfamilie-Modifikationen gebildet werden, die durch die Aktivierung oder Calcinierung von Aluminiumoxidtrihydraten erhalten werden. Zu diesen γ -Aluminiumoxidfamilie- oder Aktiviertaluminiumoxid-Modifikationen gehören unter anderem γ - und η -Aluminiumoxid. Diese Art von Aluminiumoxidträger mit Oberflächen im Bereich von etwa 350 bis $550 \text{ m}^2/\text{g}$ ist in der USA-Patentschrift 2 838 444 beschrieben, während die USA-Patentschrift 2 838 445 Katalysatorträger beschreibt, die aus überwiegend von Trihydrat gebildeten Aluminiumoxidvorläufern erhalten werden und Oberflächen im Bereich von etwa 150 bis $350 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen. Diese Träger sind für den Einsatz gemäss der Erfindung

BS-1053

8

geeignet, insbesondere die eine grössere Oberfläche aufweisenden Träger nach USA-Patentschrift 2 838 444, die im Einsatz einer Oberflächenreduktion auf z. B. etwa 150 bis 250 m²/g unterliegen können. Die bevorzugten Aluminiumoxidvorläufer haben, wie erwähnt, einen überwiegenden Trihydratgehalt, wobei sie eine oder mehrere der Bayerit-, Gibbsit- oder Nordstrandit-Formen (deren letztere auch als Randomit-Form bezeichnet worden ist) enthalten können, und vorzugsweise wird ein Hauptanteil des Trihydrates von Bayerit oder Nordstrandit gebildet, die beim Calcinieren γ -Aluminiumoxid bilden können. Von Vorteil ist auch ein Gehalt des wasserhaltigen Aluminiumoxidvorläufers von etwa 65 bis 95 % an dem Trihydrat, Rest im wesentlichen das Aluminiumoxidmonohydrat, Böhmit, und/oder amorphes, wasserhaltiges Aluminiumoxid. Bevorzugte Aluminiumoxid-Unterlagekomponenten haben Porenvolumina von mindestens etwa 0,1 cm³/g, vorzugsweise von mindestens etwa 0,15 cm³/g, an Poren von mehr als etwa 100 Å Radius. Vorzugsweise haben diese Trägermaterialien auch einen Gehalt von mindestens etwa 0,05 cm³/g an Poren von mehr als etwa 300 Å oder sogar mehr als etwa 600 Å Radius. Die entsprechenden Bestimmungen erfolgen nach der von Barrett, Joyner und Halenda, JACS, 73, S. 373, 1951, beschriebenen Methode.

Das amorphe Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, das in dem Katalysator für die Zwecke der Erfindung vorliegen kann, steht in verschiedenen Formen zur Verfügung. Diese Materialien enthalten gewöhnlich etwa 10 bis Gew.% Aluminiumoxid, Rest im wesentlichen Siliciumdioxid, wenngleich auch kleinere Mengen an anderen Komponenten, wie Metalloxiden, vorliegen können. Diese Siliciumdioxid-Aluminiumoxide haben nach Calcinierung oft Oberflächen von etwa 100 bis 500 m²/g.

Andere Arten von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Material, die in dem Katalysator gemäss der Erfindung vorliegen können, stellen die natürlichen und künstlichen, kristallinen Alumino-silicate dar. Diese Materialien gehören der relativ grobporigen Variante an, d. h. sie haben relativ gleichmässige Poren-

öffnungen mit einem Minimaldurchmesser von etwa 10 \AA , z. B. 10 bis 15 \AA , vorzugsweise 12 bis 14 \AA . Das Molverhältnis des Siliciumdioxides zum Aluminiumoxid in diesen kristallinen Materialien beträgt mindestens etwa 2 : 1, z. B. bis zu etwa 12 : 1 oder mehr, aber die bevorzugten kristallinen Alumino-silicate haben Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Molverhältnisse von etwa 2 bis 6 : 1 oder sogar etwa 4 bis 6 : 1, wie diejenigen des Faujasit-Typs. Die verschiedenen kristallinen Alumino-silicate sind gewöhnlich in der Natriumform verfügbar oder werden in dieser hergestellt, und im allgemeinen ist eine Verminderung des Natriumgehalts dieser Materialien auf unter etwa 4 oder sogar unter etwa 1 Gew.%, bezogen auf das kristalline Aluminosilicat, erwünscht. Die Natriummenge lässt sich durch Austausch mit Wasserstoffionen oder Vorläufern derselben, wie Ammoniumionen, oder mit Ionen polyvalenten Metalls, z. B. denjenigen der Seltene-Erde-Reihe, wie Cer, Praseodym usw., oder deren Mischungen vermindern. Der Ionenaustausch geht oft soweit, dass mindestens etwa 50 Mol%, vorzugsweise mindestens etwa 90 Mol% des Natriums entfernt werden.

Das Isomerisierungsverfahren gemäss der Erfindung kann bei Temperaturen von etwa 343 bis 510, vorzugsweise etwa 371 bis 482° C (etwa 650 bis 950 bzw. 700 bis 900° F) durchgeführt werden. Zu anderen anwendbaren Reaktionsbedingungen gehören Drücke von etwa 3,5 bis 35 atü (50 bis 500 Pounds/Quadratzoll Überdruck), Durchsätze von etwa 0,2 bis 20 (Gewichtsteile Kohlenwasserstoff je Gewichtsteil Katalysator je Stunde) und bei Molverhältnissen von molekularem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff von etwa 3 bis 30 : 1. Vorzugsweise arbeitet man bei solchen Reaktionsbedingungen in Form von etwa 7 bis 25 atü (etwa 100 bis 350 Pounds/Quadratzoll), eines Durchsatzes von etwa 0,5 bis 15 und eines Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnisses von etwa 4 bis 15 : 1. Vorzugsweise liegt ein Schwefelgehalt der fluiden Materialien in der Isomerisierungszone unter etwa 100 ppm, vorzugsweise unter etwa 20 oder sogar unter etwa 10 ppm.

BS-1053

10

Die Katalysatoren können bei dem Reaktionssystem gemäss der Erfindung in jeglicher zweckbequemen Teilchengrösse Verwendung finden. So kann der Katalysator feinteilig sein und als Wirbelschicht eingesetzt werden, aber vorzugsweise arbeitet man mit einem makrogroben Katalysator, wie er z. B. durch Tablettieren oder Extrudieren erhalten wird. Die makrogroben Teilchen haben gewöhnlich Durchmesser von etwa 0,4 bis 6,4 mm, vorzugsweise etwa 0,8 bis 3,2 mm (etwa 1/64 bis 1/4 bzw. 1/32 bis 1/8 Zoll) und, soweit sie nicht kugelförmig sind, Längen von etwa 0,4 mm bis 2 1/2 cm oder mehr, vorzugsweise etwa 3,2 bis 19 mm (1/64 bis 1 bzw. 1/8 bis 3/4 Zoll). Der makrogrobe Katalysator kann als Fest- oder Wanderschicht Verwendung finden, und wird häufig in der Reaktionszone als Festbett angeordnet.

Auf den Katalysatoren gemäss der Erfindung können sich mit dem Verlaufe der Isomerisierung kohleartige Ablagerungen ansammeln, und zur Regenerierung der Katalysatoren kann man den Kohlenstoff abbrennen, was die katalytischen Eigenschaften in einem für den erneuten Einsatz der Katalysatoren, auf wirtschaftlicher Grundlage betrachtet, genügenden Ausmass wieder verbessert. Zu Beginn der Regenerierung liegt der Kohlenstoffgehalt der Katalysatoren im allgemeinen über etwa 0,5 Gew.% und häufig über etwa 3 Gew.%. Während der Brennregenerierung der Katalysatoren wird die Kohlenstoffmenge oft auf unter etwa 0,5 Gew.%, vorzugsweise auf unter etwa 0,2 Gew.% herabgesetzt. Zur Durchführung dieser Abbrennbehandlung kann man die Katalysatoren mit einem sauerstoffhaltigen Gas zusammenbringen, und die Sauerstoffmenge wird im allgemeinen so gelenkt, dass die Temperatur der Katalysatoren auf etwa 371 bis 482 oder 538° C, vorzugsweise im Bereich von etwa 371 bis 454° C (etwa 700 bis 900 oder 1000 bzw. 700 bis 850° F) gehalten wird. Vorzugsweise wird während des Abbrennens ein erhöhter Druck, z. B. von etwa 3,5 bis 35 atü, aufrechterhalten. Das gelenkte Abbrennen wird gewöhnlich mit einem inerten Gas, z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder Mischungen derselben, initiiert, das eine kleine Menge an Sauerstoff, z. B. bis zu etwa 1 Mol%, enthält, wobei man vorzugsweise mit einem

BS-1053

11

Sauerstoffpartialdruck von mindestens etwa 0,01 atü (etwa 0,2 Pounds/Quadratzoll) arbeitet. Nachdem die Hauptmenge des Kohlenstoffs von den Katalysatoren mittels eines Gases mit der verhältnismässig geringen Sauerstoff-Konzentration entfernt ist, kann man die Sauerstoffmenge etwas erhöhen, um die Entfernung von genügend Kohlenstoff von den Katalysatoren ohne Überschreitung der gewünschten Temperatur sicherzustellen. Ein Beispiel für diese Art von Behandlung stellt das ein- oder mehrmalige Durchbrennen einer Katalysator-Festschicht bei etwa 427 bis 454° C (etwa 800 bis 850° F) und etwa 7 bis 35 atü (etwa 100 bis 500 Pounds/Quadratzoll) mit einem Gas mit einem Gehalt an Sauerstoff von über etwa 1 bis etwa 3 Mol% oder auch etwas darüber dar. Auch andere zweckentsprechende Kohlenstoff-Abbrennmethoden sind anwendbar, so lange man die Temperaturen lenkt und der Kohlenstoffgehalt der Katalysatoren adäquat vermindert wird. Während des Kohlenstoffabbrandes und jeglicher folgenden Behandlungen der Katalysatoren mit einem sauerstoffhaltigen oder anderen Gas bei erhöhten Temperaturen soll das Gas genügend trocken sein, damit ein unangemessenes Sintern der Katalysatoren und Verlust an Oberfläche verhindert wird. Ein solcher Verlust nimmt im allgemeinen mit Erhöhung der Temperatur oder des Wassergehaltes des Gases oder Verlängerung der Behandlungszeit zu.

Besonders in den Fällen, in denen die Kristallitgrösse der Promotormetalle auf den Katalysatoren herabgesetzt werden soll, kann man die Katalysatoren nach Kohlenstoff-Abbrand mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von etwa 427 bis 538° C, vorzugsweise etwa 454 bis 510° C (etwa 800 bis 1000 bzw. 850 bis 950° F) und, wenn gewünscht, erhöhtem Druck, wie von etwa 7 bis 35 atü, zusammenbringen. Diese Behandlung lässt sich als "Lufttränkung" bezeichnen, wobei der Sauerstoffgehalt des Gases gewöhnlich über demjenigen des zur Abbrennung des Kohlenstoffs eingesetzten Gases liegt. So beträgt der Sauerstoffgehalt des zur Lufttränkung eingesetzten Gasstroms oft mindestens etwa 5 Mol%, wobei in dieser Beziehung keine besonderen Gründe gefunden worden sind, den Gasgehalt über

BS-1053

12

etwa 20 Mol% hinaus zu erhöhen. Die Dauer der Lufttränkung beträgt im allgemeinen mindestens etwa 1 Std., und gewöhnlich wird die Behandlung mehrere Stunden, z. B. im Bereich von etwa 5 bis 24 Std., fortgesetzt. Für die Katalysatoren gemäss der Erfindung geeignete Regenerierungs- und Lufttränkungs-Methoden sind in der USA-Patentschrift 2 922 756 beschrieben, auf die hierzu verwiesen sei.

Die noch unbenutzten Katalysatoren oder gebrauchte Katalysatoren gemäss der Erfindung, wie z. B. die nach Regenerierung mit oder ohne Reaktivierung vorliegenden⁺, lassen sich durch Zusammenbringen mit einem molekularen Wasserstoff enthaltenden Gasstrom reduzieren. Die Behandlung kann bei erhöhter Temperatur erfolgen, z. B. etwa 316 bis 538, vorzugsweise etwa 399 bis 510° C (etwa 600 bis 1000 bzw. 750 bis 950° F). Vorzugsweise erfolgt die Reduktion bei erhöhten Drücken, z. B. von etwa 1,4 bis 42, vorzugsweise von etwa 3,5 bis 25 atü (etwa 20 bis 600 bzw. 50 bis 350 Pounds/Quadratzoll). Die Reduktion führt anscheinend zur Umwandlung der katalytischen Promotormetalle in ihren elementaren Zustand, aber falls ein dampfförmiges Sulfidierungsmittel vorliegt, kann eine Sulfidierung eines Teils oder der gesamten Promotormetalle eintreten. Während der Reduktion wird oft ein Gasstrom mit einem Gehalt von etwa 70 bis 100 Vol% an Wasserstoff, vorzugsweise etwa 95 oder 99 bis 100 Vol%, eingesetzt, wobei jegliche weiteren Komponenten bis zu etwa 30 Vol% inertes Gas, wie Stickstoff, sind. Ein Gehalt des Gases an Kohlenwasserstoffen, die über Methan siedend, liegt vorteilhafterweise unter etwa 1 Vol%, vorzugsweise unter etwa 0,1 %.

Zur Vermeidung einer unangemessenen Hydrocrackung des Kohlenwasserstoff-Beschickungsgutes während der Anfangsperiode der Kohlenwasserstoffbehandlung nach Einschaltung der Katalysatoren gemäss der Erfindung kann man die letzteren mit einem Gas zusammenbringen, das eine schwefelliefernde Komponente in dampfförmiger Form enthält. Diese Sulfidierungsbehandlung kann gleichzeitig mit der Reduktion oder nach dieser erfolgen.

+) Arten

- 12 -

109825/2211

BS-1053

B

Erfolgt eine Sulfidierung gleichzeitig mit der Reduktion, wird im Hinblick auf das Vorliegen von Sauerstoff in dem System und zur Vermeidung jeglicher lokalisierten Überhitzung des Katalysators vorzugsweise eine nichtkohlenstoffhaltige Schwefelverbindung eingesetzt. Ein zweckentsprechendes schwefellieferndes Material bzw. Sulfidierungsmittel bildet H_2S . Die Sulfidierungsmittel-Menge beträgt mindestens etwa 25 % oder sogar mindestens etwa 50 % der stöchiometrisch zur Erzielung eines Atomgewichtes Schwefel je Atomgewicht Gesamtmenge an Platingruppe-Metall und Rhenium in dem Katalysator benötigten Menge, wobei ein Bereich von mindestens etwa 50 bis zu z. B. etwa 500 % oder mehr bevorzugt wird. Die Sulfidierungsbehandlung kann bei erhöhter Temperatur, z. B. von etwa 343 bis 510° C (etwa 650 bis 950° F) und bei jedem zweckentsprechenden Druck, vorzugsweise erhöhtem Druck, wie etwa 7 bis 35 atü, erfolgen. Das Sulfidierungsgas ist reduktiv und enthält gewöhnlich eine kleinere Menge an der schwefelhaltigen Komponente, z. B. etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise etwa 0,2 bis 3 Vol%, wobei die Hauptkomponente Wasserstoff oder ein inertes Gas, wie Stickstoff, ist. Erfolgt die Sulfidierung gleichzeitig mit oder nach der Wasserstoffreduktion der Katalysatoren, liegen die Katalysatoren in sulfidierter Form vor, wenn sie erstmalig mit dem der Behandlung unterliegenden Kohlenwasserstoff zusammenkommt, was eine exzessive Hydrocrackung und die diese begleitenden Ausbeute- und Selektivitätsverluste vermeidet.

Es kann zur Minimierung von durch die reduzierten, vorsulfidierten oder nicht vorsulfidierten Katalysatoren verursachter Hydrocrackung weiter vorteilhaft sein, dem Umwandlungssystem dampfförmiges Sulfidierungsmittel zuzuführen, wenn mit der Zuführung des Kohlenwasserstoff-Beschickungsgutes begonnen wird. So kann man dem System eine kleine Menge des Sulfidierungsmittels (genügend zur wesentlichen Herabsetzung der Hydrocrackung während des Anfangsteils des Verarbeitungszyklus) zusetzen. Eine bequeme Sulfidierungsmittel-Zuführung ist mit dem Kreislaufgas- oder Kohlenwasserstoff-Strom möglich. Mengemässig

BS-1053

4

kann man das Sulfidierungsmittel in einer Menge von etwa 1 bis 500 ppm (bezogen auf das Volumen und den dem Reaktionssystem zuströmenden Wasserstoff) einsetzen, wobei ein Bereich von etwa 5 bis 200 ppm bevorzugt wird. Dieser Sulfidierungsmittel-Zusatz kann so lange fortgesetzt werden, als es zweckmässig erscheint, aber oft wird der Zusatz-Zeitraum ungefähr dem Zeitraum entsprechen, in welchem in Abwesenheit des Sulfidierungsmittels die Katalysatoren eine wesentlich exzessive Hydrocrackung verursachen würden. Der Zeitraum des Sulfidierungsmittel-Zusatzes bei Wiedereinschaltung der reduzierten Katalysatoren kann z. B. etwa 1 bis 60 Tage oder mehr betragen und beträgt oft etwa 3 bis 10 Tage.

Es kann auch von Vorteil sein, dem Reaktionssystem eine kleine Menge an Ammoniak oder einem Material einzuverleiben, das bei den Reaktionsbedingungen unter Lieferung von Ammoniak zersetzt wird, wie die Niederalkyl-amine, z. B. Butylamin. Das Ammoniak kann dazu dienen, ein besseres Katalysator-Verhalten während einer Anfangsperiode verhältnismässig hoher Aktivität und damit Erzielbarkeit der gewünschten Selektivität, z. B. einer Annäherung an das Gleichgewicht von mindestens etwa 95 % zu erhalten. Das Ammoniak wird oft in einer Menge von etwa 5 bis 200 ppm (bezogen auf das Gewicht und die Alkyl.-Benzol-Beschickung) eingesetzt werden, wobei ein Bereich von etwa 10 bis 100 ppm bevorzugt wird. Mit dem Fortschreiten der Reaktion kann es notwendig werden, die Ammoniakmenge zu vermindern und sogar die Ammoniakeinführung völlig einzustellen, um eine adäquate Annäherung an das Gleichgewicht zu erhalten. Es kann auch von Vorteil sein, die Aktivität des Systems durch Vorlegen von etwa 5 bis 200 ppm Wasser, bezogen auf das Gewicht der Alkyl.-Benzol-Beschickung, vorzugsweise etwa 25 bis 75 ppm, zu steigern. Das Wasser kann besonders erwünscht sein, wenn die BEA der Gesamt-Porösoxide des Katalysators unter etwa 30 liegt.

Die folgenden Katalysatoren sind bei der Isomerisierung von Xylolen bewertet worden:

BS-1053

15

- A) Dieser Katalysator stellt ein physikalisches Gemenge von sprühgetrocknetem Aluminiumoxid mit einimprägniertem Platin (0,6 %) und Rhenium (0,6 %, auf calcinierter Basis) dar, wobei das Aluminiumoxid (BEA 13) eine Mischung von 45 % Bayerit, 20 % Nordstrandit, 10 % Gibbsit, 22 % Böhmit und 3 % amorphem, wasserhaltigem Aluminiumoxid ist, mit etwa der gleichen Gewichtsmenge (Gewichtsbasis geglüht) an sprühgetrocknetem, mikrosphäroidalem, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Crackkatalysator mit einem Gehalt von etwa 12 Gew.% an Aluminiumoxid und einer BEA, nach teilweiser Entaktivierung und Calcinierung, von etwa 1600 dar. Die Mischung, die genügend Wasser enthielt, um eine das Extrudieren erlaubende Konsistenz zu erhalten, wurde zu Teilchen von 1,59 mm Durchmesser und etwa 6,35 bis 19 mm Länge extrudiert, die getrocknet und dann in einem Trockenluftstrom bei 482° C 3 Std. getrocknet wurden. Die calcinierten Teilchen hatten eine Oberfläche von etwa 400 m²/g, und ein calciniertes Verbundmaterial der porösen Oxide in dem Katalysator, d. h. auf platinfreier und rheniumfreier Basis, ergab eine BEA von etwa 800.
- B) Die Herstellung dieses Katalysators erfolgte durch Imprägnieren eines sprühgetrockneten Aluminiumoxides mit einem Gehalt von etwa 75 % an Böhmit einer Kristallitgrösse von 35 Å und etwa 25 % an amorphem, wasserhaltigen Aluminiumoxid mit 0,7 % Platin und 0,5 % Rhenium (auf calcinierter Basis). Das imprägnierte Aluminiumoxid (BEA 5) wurde mit 25 %, bezogen auf das Gesamtgewicht geglüht, an ammoniumausgetauschtem, kristallinem Aluminosilicat des Faujasit-Typs mit einem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 4,5 : 1 und Porenöffnungen von 13 Å Durchmesser vermischt, die Mischung zur Bildung eines Materials von Extrudierungskonsistenz mit Wasser vereinigt und dieses Material zu Teilchen der gleichen Grösse wie bei Katalysator A extrudiert. Diese Teilchen wurden wie bei Katalysator A calciniert; der calcinierte Katalysator hatte eine Oberfläche von etwa 375 m²/g. BEA der Verbund-Porösoxide des

BS-1053

16

Katalysators, d. h. auf platinfreier und rheniumfreier Basis, betrug nach Calcinierung etwa 1000.

Jeder der Katalysatoren A und B wurde bei der Isomerisierung von Xylenen bewertet. Der Katalysator wurde hierzu in dem Reaktor als Festschicht angeordnet und in Wasserstoff bei etwa 482° C vorreduziert. Das Xylol-Beschickungsgut enthielt etwa 7 Gew.% p-Xylol, 46 Gew.% m-Xylol, 38 Gew.% o-Xylol, 5 % Äthylbenzol, 4 % Gesamtparaffine und Cycloparaffine und im wesentlichen keinen Schwefel. Die Isomerisierungen erfolgten bei etwa 438° C und 12,3 atü und einem Durchsatz von 2 und einem Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis von 5 : 1. Beide Katalysatoren A und B ergaben beim Einsatz in dem Isomerisierungssystem eine Annäherung an das Gleichgewicht im Bereich von etwa 95 bis 98 %, und das Produkt enthielt unter 4 Gew.% (Erhöhung) an unter dem C₈-Bereich siedenden Kohlenwasserstoffen. Der Katalysator ergab ferner eine gute Lebenszeit und eine relativ geringe Koksbildung während der Isomerisierung.

17

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Isomerisierung von alkylierten Benzol-kohlenwasserstoffen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, bei denen die Alkylsubstituenten der Gruppe Methyl- und Äthylgruppen angehören, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung in Gegenwart von molekularem Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa 343 bis 510° C und im Kontakt mit einem Katalysator durchführt, der von jeweils kleineren Mengen an Platingruppe-Metall und an Rhenium und einer Hauptmenge an porösem, festem Oxid mit einer Oberfläche von mindestens etwa 100 m²/g und einer tert.-Butylbenzol-Entalkylierungsaktivität bei 455° C ohne Wasserzusatz von mindestens etwa 20 cm³ (Normaltemperatur und -druck) je Gramm pro Minute gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Platin als Platingruppe-Metall arbeitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Platingruppe-Metall und Rhenium auf eine poröse, feste Metalloxidgrundlage mit einer tert.-Butylbenzol-Entalkylierungsaktivität von bis zu etwa 15 als Träger aufbringt und als Katalysator ein physikalisches Gemenge dieser platingruppemetall- und rheniumtragenden Grundlage mit einem porösen, festen Metalloxid mit einer tert.-Butylbenzol-Entalkylierungsaktivität von mindestens etwa 500 einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Grundlage relativ geringer Aktivität Aluminiumoxid und als Metalloxid verhältnismässig hoher Aktivität amorphes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Grundlage relativ geringer Aktivität Aluminiumoxid

BS-1053

18

und als Metalloxid verhältnismässig hoher Aktivität kristallines Aluminosilicat mit einem Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Molverhältnis von etwa 2 bis 6 : 1, Porenöffnungen von 10 bis 15 Å Durchmesser und einem Natriumgehalt von unter etwa 1 % einsetzt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Platingruppe-Metall Platin und das Platin und das Rhenium jeweils in einer Menge von etwa 0,2 bis 1 % des Katalysators einsetzt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkyl.-Benzol-Beschickung eine Xylolmischung einsetzt, die m-Xylol und im Überschuss unter die Gleichgewichtsmenge p-Xylol enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung bei etwa 371 bis 482° C und bei etwa 3,5 bis 35, insbesondere etwa 7 bis 25 atü durchführt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumoxid des Katalysators durch Calcinieren eines wasserhaltigen, überwiegend Trihydrat enthaltenden Aluminiumoxides herstellt.

- - - - -